

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2000年 5月 1日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2000-132282

出 願 人  
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社



RECEIVED

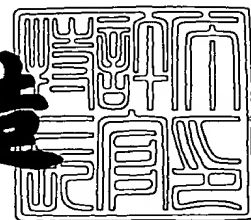
JAN - 2 2003

TC 1700

2001年 4月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3029580

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-33906-1

【提出日】 平成12年 5月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41C 1/10  
B41M 1/06

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 川村 浩一

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000- 11961

【出願日】 平成12年 1月20日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000- 11962

【出願日】 平成12年 1月20日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 直描型平版印刷版

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、支持体表面と直接化学的に結合し、かつ親水性官能基を有する高分子化合物からなる親水性である画像受理層を有することを特徴とする直描型平版印刷版。

【請求項 2】 前記画像受理層中の高分子化合物が、金属イオンとキレート形成しうる親水性官能基を有する高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の直描型平版印刷版。

【請求項 3】 前記画像受理層が親水性官能基を有する高分子化合物からなり、かつ該高分子化合物が高分子鎖の末端で直接化学的に支持体表面に結合されている親水性官能基を有する直鎖状高分子化合物であるか、または支持体表面に化学的に結合されている幹高分子化合物と該幹高分子化合物に高分子鎖の末端で結合されている親水性官能基を有する直鎖状高分子化合物とからなる高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の直描型平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、直描型平版印刷版に関し、更に詳しくは、地汚れのない鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷可能とする簡便な平版印刷版を与える直描型平版印刷版に関する。

【0002】

【従来の技術】

最近の事務機器の発達と O A 化の発展に伴い、印刷分野において、直描型平版印刷版に電子写真式プリンター、感熱転写プリンター、インクジェットプリンター等の種々の方法で製版（即ち画像形成）を行い、印刷版とするための特定の処理をすることなく直接に印刷版を作成するオフセット平版印刷方式が望まれている。

【0003】

従来の直描型平版印刷版は、紙等の支持体の両面に裏面層及び中間層を介して画像受理層となる表面層が設けられている。裏面層または中間層はPVAや澱粉等の水溶性樹脂及び合成樹脂エマルジョン等の水分散性樹脂と顔料で構成されている。画像受理層は通常、無機顔料、水溶性樹脂及び耐水化剤で構成される。

#### 【0004】

しかしながら、この様にして得られた従来の平版印刷版は、印刷耐久性を向上するために耐水化剤の添加量を多くしたり疎水性樹脂を使用したりして疎水性を増大させると、耐刷性は向上するが親水性が低下して印刷汚れが発生し、他方親水性を良くすると耐水性が劣化し耐刷性が低下するという問題があった。

特に30℃以上の高温での使用環境下では、オフセット印刷に使用する湿し水に表面層が溶解し、耐刷性の低下及び印刷汚れの発生など欠点があった。更に、直描型平版印刷版の場合、油性インキ等を画像部として画像受理層に描画するものであり、直描型平版印刷版の受理層と油性インキの接着性が良くなければ、たとえ非画像部の親水性が充分で上記の如き印刷汚れが発生しなくても、印刷時に画像部の油性インキが欠落してしまい、結果として耐刷性が低下してしまうという問題が未だ充分に解決される所まで至っていない。

#### 【0005】

他方、画像受理層として酸化チタンとポリビニルアルコールそして加水分解したテトラメトキシシラン（又はテトラアルコキシシラン）を含有する親水層から成る版（例えば特開平3-42679号公報、特開平10-268583号公報等）が挙げられる。しかし、実際に製版して印刷版として印刷してみると、画像の耐刷性が不充分であった。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は前記のような従来の直描型平版印刷版の有する前記した問題点を解決するものである。

従って、本発明の目的は、オフセット印刷版として汚れ性が著しく改善され、全面一様な地汚れはもちろん、点状の地汚れも発生させない優れた直描型平版印刷版を提供することである。

本発明の他の目的は、画像の欠落・歪み等のない鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷可能とする平版印刷版を与える直描型平版印刷版を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく、鋭意検討した結果、①化学的に結合しうる官能基やラジカルなどの活性種を発生しうる支持体基板の表面にグラフトした親水性ポリマーを使用すること；②前記親水性グラフトポリマーを疎水性に変化させる技術として、油性インクあるいはトナーを用いるか、好ましくは多価の金属イオンとキレートを形成しうる親水性官能基を有する親水性グラフトポリマーを使用することを特徴とした画像受理層を用いることにより、問題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は以下の通りである。

(1) 支持体上に、支持体表面と直接化学的に結合し、かつ親水性官能基を有する高分子化合物からなる親水性である画像受理層を有することを特徴とする直描型平版印刷版。

(2) 前記画像受理層中の高分子化合物が、金属イオンとキレート形成しうる親水性官能基を有する高分子化合物であることを特徴とする前記(1)に記載の直描型平版印刷版。

(3) 前記画像受理層が親水性官能基を有する高分子化合物からなり、かつ該高分子化合物が高分子鎖の末端で直接化学的に支持体表面に結合されている親水性官能基を有する直鎖状高分子化合物であるか、または支持体表面に化学的に結合されている幹高分子化合物と該幹高分子化合物に高分子鎖の末端で結合されている親水性官能基を有する直鎖状高分子化合物とからなる高分子化合物であることを特徴とする前記(1)に記載の直描型平版印刷版。

【 0 0 0 8 】

従来から画像受理層の親水性を上げるためには画像受理層中の保水量を高めれば良いことが分かっている。しかし、従来の画像受理層では保水量を高めようとすると、膜の膨潤性が大きくなり膜の構造が弱くなり膜強度が低下する、もしくは支持体と画像受理層との密着性が悪くなることが問題であった。

親水性官能基を有する高分子化合物が支持体表面に直接化学的に結合した画像受理層として、本発明の特徴である表面親水性グラフトポリマーの形態を採用した場合、該ポリマー鎖は支持体表面に結合した以外は束縛のない構造をしており、水が入り込みやすく保水量が大きい特徴を有する。実際、文献などでは表面親水性グラフトポリマーは水を多く吸収し大きく膨潤することが報告されている。また一方、表面親水性グラフトポリマーはポリマー鎖が支持体表面に直接化学結合にて結合しているため膨潤しても支持体との密着性が悪くなることは無い。このようにして、従来の技術ではトレードオフの関係にあった保水性と密着性の関係を解決することにより本発明の効果が発揮されたものと考えられる、

## 【 0 0 0 9 】

上記直描型平版印刷版に、油性インキ、電子写真式プリンター、感熱転写プリンター、インクジェットプリンター等の種々の方法で直接に画像形成を行い、画像部がインク受容領域を形成し、非画像部の画像受理層表面がインクを受容しない平版印刷画面が形成され、直接に印刷面を構成させることができる。

## 【 0 0 1 0 】

また、本発明の直描型平版印刷版は前記親水性官能基を有する高分子化合物として、金属イオンとキレート形成しうる親水性官能基を有する親水性グラフトポリマーを含有した画像受理層を設けることが好ましい。この場合、該画像受理層の表面に、インクジェットプリンター等を用いて、金属イオンを含有する組成物を画像様に供給することにより、前記親水性グラフトポリマーが多価の金属イオンとキレートを形成し、このキレート形成部表面が硬化し、疎水性ポリマーの画像パターンが形成され平版印刷版が作製される。疎水性に変化した部分は金属と強固な配位結合を形成しているため、従来型の親水性表面に疎水性の粒子を融着させたインクジェット刷版に比較して画像部が強固であり、耐刷性に優れる。

また、本発明の直描型平版印刷版の画像受理層は、前記のように支持体表面に直接化学結合により結合された親水性ポリマーを使用しているために非画像部は親水性のレベルが高く、汚れのない印刷物が得られる。

## 【 0 0 1 1 】

上記のように、本発明の直描型平版印刷版は油性インキ、電子写真式プリンタ

一、感熱転写プリンター、通常のインクジェットプリンターまたは金属イオンを含有したインクを用いたインクジェットプリンター等の方法で直接に画像形成を行い、画像部がインク受容領域を形成し、非画像部の画像受理層表面がインクを受容しない平版印刷画面が形成され、直接に印刷面を構成させることができる。

従って、本発明の直描型平版印刷版は、画像受理層に画像形成後直ちに印刷版として印刷機に装着して印刷することが可能である。

また、オフセット印刷版として全面一様な地汚れはもちろん、点状の地汚れも発生せず、画像の欠落・歪み等のない鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷可能とする耐刷性の優れた平版印刷版を得ることができる。

さらに本発明の平版印刷版用原版は高分子化合物が直接化学結合している支持体表面（固体表面）が粗面化されていることが好ましい。後述のように固体表面に凹凸を付与することにより、非画像部領域の親水性が高く、疎水性／親水性のディスクリミネーションの程度が増強され、印刷時の汚れ性に優れるという特長を有する。

#### 【 0 0 1 2 】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

##### 〔直描型平版印刷版の画像受理層（親水性層）の説明〕

本発明の直描型平版印刷版の特徴である、支持体表面と直接化学的に結合しかつ親水性官能基を有する高分子化合物を含有する画像受理層（表面グラフト層ともいう）の構成としては、特に限定されないが、具体的には、親水性官能基を有する高分子鎖、好ましくは金属イオンとキレート形成しうる親水性官能基を有する高分子鎖の末端が直接化学的に支持体表面に結合された画像受理層、又は支持体表面に化学的に結合されている幹高分子化合物と該幹高分子化合物に前記高分子鎖の末端で結合されている直鎖状高分子化合物とからなる画像受理層の構成が挙げられる。

上記の具体的な画像受理層の形成方法としては、例えば、表面グラフト重合と呼ばれる手段を用いて作製される。

#### 【 0 0 1 3 】



(表面グラフト重合についての説明)

グラフト重合とは高分子鎖上に活性種を与え、これによって開始する別の単量体を重合し、グラフト（接ぎ木）重合体を合成する方法で、特に活性種を与える高分子鎖が固体表面の時には表面グラフト重合と呼ばれる。

本発明を実現するための表面グラフト重合法としては文献記載の公知の方法をいずれも使用することができる、たとえば、新高分子実験学10、高分子学会編、1994年、共立出版(株)発行、P135、には表面グラフト重合法として光グラフト重合法、プラズマ照射グラフト重合法、が記載されている。また吸着技術便覧 NT S(株)、竹内監修、1999.2発行、p203、p695には $\gamma$ 線、電子線などの放射線照射グラフト重合法が記載されている。

光グラフト重合法の具体的方法としては特開平10-296895号公報および特開平11-119413号公報に記載の方法を使用することができる。

#### 【 0 0 1 4 】

本発明の直描型平版印刷版の特徴である高分子化合物鎖の末端が直接に化学的に結合された表面を作成するための手段としてはこれらの他、高分子化合物鎖の末端にトリアルコキシシリル基、イソシアネート基、アミノ基、水酸基、カルボキシル基などの反応性官能基を付与し、これと直描型平版印刷版の支持体表面官能基とのカップリング反応により形成することもできる。

なお、直描型平版印刷版の支持体表面とは、その表面に高分子化合物の末端が直接または幹高分子化合物を介して化学的に結合する表面を示すものであり、本発明の直描型平版印刷版用原版の支持体表面自体であってもよく、また該支持体上に別途に設けた層の表面であってもよい。

#### 【 0 0 1 5 】

また、支持体表面に化学的に結合されている幹高分子化合物と該幹高分子化合物に高分子鎖の末端で結合されている直鎖状高分子化合物とからなる親水性画像受理層（表面グラフト層）を作製するための手段としては、支持体表面官能基とカップリング反応しうる官能基を幹高分子の側鎖に付与し、グラフト鎖として親水性官能基を有する高分子化合物鎖を組み込んだグラフト型高分子化合物を合成し、この高分子と支持体表面官能基とのカップリング反応により形成することも

できる。

【0016】

(親水性官能基の説明)

親水性官能基としては、カルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、ホスホン酸基、アミノ基およびそれらの塩、アミド基、水酸基、エーテル基、ポリオキシエチレン基などおよびアセチルアセトナートなどの電子吸引性基に隣接した炭素に結合した酸性水素原子を有する活性メチレン基もしくはその塩などを挙げることができる。

金属イオンとキレートを形成しうるより好ましい親水性官能基としては、カルボン酸基、スルホン酸基、アミノ基、水酸基、活性メチレン基およびそれらの塩などを挙げることができる。

【0017】

[表面グラフト親水性高分子を有する画像受理層の具体的作成方法]

プラズマ照射グラフト重合法、放射線照射グラフト重合法においては上記記載の文献、およびY.Ikada et al., Macromolecules vol.19, page 1804 (1986)などの記載の方法にて作成することができる。具体的にはPETなどの高分子表面をプラズマ、もしくは電子線にて処理し、表面にラジカルを発生させ、その後、その活性表面と親水性官能基を有するモノマーとを反応させることにより画像受理層を得ることができる。

本発明において特に有用な親水性官能基を有する親水性モノマーの具体例としては、(メタ)アクリル酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩、イタコン酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン酸塩、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-モノメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、アリルアミンもしくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩、ビニルスルホン酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩、ビニルスチレンスルホン酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩、2-スルホエチレン(メタ)アクリレート、3-スルホプロピレン(メタ)アクリレートもしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩、ポリオキシエチレングリコー

ルモノ（メタ）アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ア릴アミンもしくはそのハロゲン化水素酸塩等の、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸、アミノ基もしくはそれらの塩、2-トリメチルアミノエチル（メタ）アクリレートもしくはそのハロゲン化水素酸塩等の、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸、アミノ基もしくはそれらの塩、などを使用することができる。

## 【 0 0 1 8 】

## 〔直描型平版印刷版の構成の説明〕

本発明による直描型平版印刷版の構成は支持体上に、支持体表面と直接化学的に結合しかつ親水性官能基を有する高分子化合物を含有する画像受理層を有する。直描型平版印刷版の支持体表面とは、その表面に親水性官能基を有する高分子化合物、好ましくは金属イオンとキレートを形成しうる親水性官能基を有する高分子化合物の末端が直接または幹高分子化合物を介して化学的に結合しうる官能基を有するか、もしくはプラズマ、電子線、紫外線、可視光線照射などの処理によりラジカルもしくは過酸化物などの活性種を発生しうる表面を示すものである限りどのようなものでも使用することができる。具体的には本発明の直描型平版印刷版の支持体自体であってもよく、また該支持体上に別途に設けた層であってもよい。

## 【 0 0 1 9 】

## （支持体表面の説明）

該支持体表面とは、本発明の親水性官能基を有する高分子化合物、好ましくは金属イオンとキレートを形成しうる親水性官能基を有する高分子化合物（親水性ポリマー）を表面グラフト化するのに適した表面を意味し、この機能を発現する限りどのような形態でも可能である。例えば、支持体表面は無機、有機のどちらでも良い。また支持体表面の極性は親水性であってもまた疎水性であっても良い。また支持体表面が支持体の一部となっても良く、この場合には支持体表面と支持体とを一つにすることができる。また支持体表面としては支持体の表面処理をすることでも本発明の支持体表面の機能を発揮することができ、この場合に

は表面処理した支持体を支持体表面を含む支持体として使用することができる。

なお、前記のように本発明の平版印刷版用原版の画像受理層の高分子化合物が直接化学結合している支持体表面が粗面化されていることが好ましい。

#### 【0020】

無機、有機の内、特に、光グラフト重合法、プラズマ照射グラフト重合法、放射線照射グラフト重合法により本発明のポリマーを合成する場合には、有機表面であることが好ましく、特に有機ポリマーの表面であることが好ましい。また有機ポリマーとしてはエポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド系樹脂、メラミン系樹脂、ホルマリン樹脂などの合成樹脂、ゼラチン、カゼイン、セルロース、デンプンなどの天然樹脂のいずれも使用することができるが、光グラフト重合法、プラズマ照射グラフト重合法、放射線照射グラフト重合法などではグラフト重合の開始が有機ポリマーの水素の引き抜きから進行するため、水素が引き抜かれやすいポリマー、特にアクリル樹脂、ウレタン樹脂、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド系樹脂、エポキシ樹脂などを使用することが、特に製造適性の点で好ましい。

またこれらの内、支持体を兼ねるという観点から、特にアクリル樹脂、ウレタン樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド系樹脂、エポキシ樹脂などが特に好ましい。

#### 【0021】

次に、本発明の平版印刷版用原版の他の特徴は画像受理層の高分子化合物が直接化学結合している支持体表面が粗面化されていることが好ましいことである。

本発明で用いられる支持体表面（固体表面）の凹凸について説明する。

#### 〔表面凹凸の規定〕

2次元粗さパラメータの中心線平均粗さ $R_a$ が $0.1 \sim 1 \mu m$ 、最大高さ $R_y$ が $1 \sim 10 \mu m$ 、十点平均粗さ $R_z$ が $1 \sim 10 \mu m$ 、凹凸の平均間隔 $S_m$ が $5 \sim 80 \mu m$ 、局部山頂の平均間隔 $S$ が $5 \sim 80 \mu m$ 、最大高さ $R_t$ が $1 \sim 10 \mu m$ 、中心線山高さ $R_p$ が $1 \sim 10 \mu m$ 、中心線谷深さ $R_v$ が $1 \sim 10 \mu m$ である。

上記2次元粗さパラメータは以下の定義に基づくものである。

中心線平均粗さ  $R_a$  : 粗さ曲線から中心線の方に測定長さ  $L$  の部分を抜き取り、この抜き取りの中心線と粗さ曲線との偏差の絶対値を算術平均した値。

最大高さ  $R_y$  : 粗さ曲線からその平均線の方に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り部分の山頂線と谷底線の間隔を、粗さ曲線の縦倍率の方に測定した値。

十点平均粗さ : 粗さ曲線からその平均値の方に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り部分の平均線から縦倍率の方に測定した、最も高い山頂から 5 番目までの山頂の標高 ( $Y_p$ ) の絶対値の平均値と、最も低い谷底から 5 番目までの谷底の標高 ( $Y_v$ ) の絶対値の平均値との和をマイクロメートル ( $\mu m$ ) で表した値。

凹凸の平均間隔  $S_m$  : 粗さ曲線からその平均線の方に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り部分において一つの山及びそれに隣り合う一つの谷に対応する平均線の和を求め、この多数の凹凸の間隔の算術平均値をミリメートル (mm) で表した値。

局部山頂の平均間隔  $S$  : 粗さ曲線からその平均線の方に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り部分において隣り合う局部山頂間に対応する平均線の長さを求め、この多数の局部山頂の間隔の算術平均値をミリメートル (mm) で表した値。

最大高さ  $R_t$  : 粗さ曲線から基準長さだけ抜き取った部分の中心線に平行な 2 直線で抜き取り部分を挟んだときの 2 直線の間隔の値。

中心線高さ  $R_p$  : 粗さ曲線からその中心線方向に測定長さ  $L$  を抜き取り、この抜き取り部分の中心線に平行で最高の山頂を通る直線との間隔の値。

中心線谷深さ  $R_v$  : 粗さ曲線からその中心線方向に測定長さ  $L$  の部分を抜き取り、この抜き取り部分の中心線に平行で最深の谷底を通る直線との間隔の値。

【 0 0 2 2 】

〔凹凸表面の作成方法〕

(作成法の種類)

固体表面に粗面を設けるためには、様々な手段を採用することができる。例えば、固体表面の表面をサンドブラスト加工やブラシ加工などで機械的にこすり、

表面を削って凹部を形成し、粗面を設けることができる。また、機械的エンボス加工でも凹凸を設けることができる。さらに、グラビア印刷などで表面に凸部を形成して粗面を設けてもよい。固体微粒子（マット剤）を含有する層を、塗布あるいは印刷のような手段で固体表面の表面に形成して粗面を設けてもよい。固体微粒子は、高分子フィルムを作成する段階で高分子フィルム中に含有させ（内添し）、高分子フィルム表面に凹凸を形成することもできる。さらに、溶剤処理、コロナ放電処理、プラズマ処理、電子線照射処理、X線照射処理等を用いて粗面を形成することもできる。以上の手段を組み合わせ実施してもよい。サンドブラスト加工もしくは樹脂の印刷により粗面を形成する手段もしくは固体微粒子を添加して凹凸を形成する手段が、特に好ましく実施できる。

## 【 0 0 2 3 】

## （固体微粒子法）

上記固体微粒子としては、金属微粒子、金属酸化物微粒子、有機または無機の高分子または低分子微粒子などの様々な種類の物質を利用できる。微粒子の具体例としては、銅粉、スズ粉、鉄粉、酸化亜鉛粉、酸化珪素粉、酸化チタン粉、酸化アルミニウム粉、二硫化モリブデン粉、炭酸カルシウム粉、クレー、マイカ、コーンスターチ、窒化ホウ素、シリコーン樹脂粒子、ポリスチレン樹脂粒子、フッ素樹脂粒子、アクリル樹脂粒子、ポリエステル樹脂粒子、アクリロニトリル共重合体樹脂粒子、ステアリン酸亜鉛およびベヘン酸カルシウムを挙げることができる。微粒子の平均粒子径は、 $0.05\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。微粒子をシート表面に付着させる、あるいは微粒子含有層をシート表面に設ける場合、微粒子の平均粒子径は粗面の凹凸の大きさとほぼ対応する。微粒子をシート中に内添する場合、粗面の凹凸の大きさは微粒子の平均粒子径とシートの厚さにより決定される。従って、後者の場合は最適な凹凸の大きさを得るため、シートと微粒子の組み合わせにより実験的に最適な粒子径を決定する必要がある。

## 【 0 0 2 4 】

支持体表面に固体微粒子を固定して凹凸を形成する方法の具体例としては、フィルム形成の前に固体微粒子を添加しフィルムを形成する方法、固体微粒子をバ

インダーに分散させた液を塗布乾燥させる方法、フィルム形成後に微小粒子を機械的圧力でフィルム中に押し込む方法、フィルム形成後に固体微粒子を電着する方法等が挙げられる。

フィルム形成の前に固体微粒子を添加しフィルムを形成する方法の具体的な方法としては次のような例を挙げることができる。固体微粒子として顔料を配合したPETマスタバッチを溶融押出し後、冷却ドラム上に成膜し、次いで縦方向・横方向の順に延伸し、最後に熱処理することにより、凹凸のあるPETフィルムが得られる。顔料には酸化チタン、アルミナ、シリカのうち、1種または2種以上を配合したものをを用いることができる。フィルムの中心線平均表面粗さは配合する顔料の粒径と配合量で調整できる。例えば、顔料の粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度のものを0.5～5重量%程度配合することにより調整でき、顔料の粒径が大きい程、配合量が多い程中心線平均表面粗さは増大する。目的の凹凸表面を得るためには、顔料の粒径を決定し、配合量を調整する必要がある。

#### 【0025】

##### (サンドブラスト法)

サンドブラストとは細かい粒度の研削材を高分子フィルム表面に高速投射することによりフィルム表面に凹凸をつける方法である。サンドブラスト処理は公知の方法でよく、例えばカーボランダム（炭化珪素粉）、金属粒子等を圧搾空気と共にフィルム表面に強力に吹き付け、その後水洗乾燥を経て目的を達成することができる。サンドブラスト処理によるフィルムの中心線平均表面粗さの制御は、吹き付ける粒子の粒径、処理量（面積当たりの処理頻度）により行うことができ、粒子の粒径が大きくなる程、処理量が多くなる程、フィルム表面の中心線平均表面粗さは大きくなる。

さらに詳しくは、サンドブラスト処理は、研削材を圧縮空気フィルム表面に吹き付けることにより表面処理を行うものであり、それによって形成される凹凸は、サンドブラスト処理の条件により調整される。

処理条件としてはサンドブラスト吹き出しノズルから研削材を吹き出してフィルムに吹き付けるのであるが、研削材の吹き出し量（ブラスト量）、サンドブラスト吹き出しノズルとフィルムとの角度及び間隔（ブラスト角度、ブラスト距離

）を調整する必要がある。そして、エアチャンバーから送り出す圧縮空気によってホッパー内の研削材をサンドブラスト吹き出しノズルから吹き出させてフィルム表面に吹き付けることにより、適正化した処理条件でサンドブラスト処理をするのである。これらの方法は具体的にはたとえば、特開平8-34866号公報、特開平11-90827号公報、特開平11-254590号公報などに公知の方法として記載されている。

ここで、かかるサンドブラスト処理における処理条件は、処理後に研削材や被研削物がフィルム表面に残らず、また、フィルムの強度が低下しないような条件にする必要があるが、かかる処理条件は経験的に適宜設定することができる。

具体的には、研削材としてはけい砂その他の研削材が用いられるが、特には粒径が0.05～10mm、更には0.1～1mmのけい砂を用いることが好ましい。また、ブラスト距離は100～300mmとするのが好ましく、ブラスト角度は45～90度、更には45～60度とするのが好ましい。また、ブラスト量は1～10kg/minとすることが好ましい。サンドブラスト処理により、ポリイミドフィルム表面に該研削材や被研削物が残らないようにし、更に研削深さを制御するためである。なお、研削深さは0.01～0.1μmにとどめることが好ましく、それによりフィルムの強度が低下しないようにすることができる。

#### 【0026】

（画像受容層の膜厚）

画像受容層の膜厚は $0.01\text{ g/m}^2 \sim 10\text{ g/m}^2$ の範囲であり、好ましくは $0.1\text{ g/m}^2 \sim 5\text{ g/m}^2$ の範囲である。 $0.01\text{ g/m}^2$ 未満では耐刷性が低下し、 $10\text{ g/m}^2$ を超えて多くなると印刷物の細線再現性が悪くなり、共に不適である。

#### 【0027】

〔画像形成方式〕

本発明の直描型平版印刷版に、感熱転写記録方式、電子写真記録方式あるいはインクジェット記録方式等で画像形成を行ない製版が行われる。

本発明における一つの重要な好ましい画像形成方式は前記のように金属との間でキレートを形成し不溶化することでインキ受容性を有する架橋したポリマー皮膜が親水性の画像受容層表面に形成される事であり、このための重金属（金属イ



オンを含有する溶液)の供給方法については特に制限は無い。但し、本発明の効果を実証するために以下では具体的に2つの方法で画像形成を行い、平版印刷版とする方法を示すが、本発明はこうした具体的方法にのみ限定されるものではない。

#### 【0028】

その一つの方法として、インクジェット記録方式による平版印刷版の作製方法について述べる。この方法では本発明による直描型平版印刷版の表面に金属イオンを含有するインキを使用して印字を行う。記録印字された平版印刷版は印字部が疎水性のためインキ受容性であり、非画像部は親水性であるため、これをそのままオフセット印刷機にかければ印刷が可能となる。

また、インクジェット記録の際にインキ中に添加すべき必須成分としては金属イオンのみであり、特に他の成分は必要としないが、印字部を視覚的に見やすいようにするためには各種水溶性染料を適宜添加してもよい。あるいは各種アルコール類としてエタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリン等の溶媒を記録ヘッド、ノズル等の目詰まり防止等の目的で添加しても良い。

使用する金属イオンの金属としては周期律表の第2周期から第6周期の原子の多価金属イオンが挙げられ、なかでも第3周期から第5周期の原子が好ましい。第3周期のAl、Si、Mg、第4周期のCa、Ti、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Ge、第5周期のZr、In、Snが特に好ましい。

#### 【0029】

多価金属イオン塩の例としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、錫のような金属(好ましくはアルカリ土類金属)の二価以上のカチオンの塩(錯塩を含む)を挙げることができる。対アニオンは任意のものでよいが、金属塩の溶解性のよいアニオンを選ぶことが好ましい。多価金属イオン塩の具体例として、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸カルシウム、硝酸カルシウム、酢酸カルシウムを挙げることができる。溶液中の多価金属イオン塩の濃度は、0.03乃至5モル／リットルの範囲であることが好ましく、0.1乃至2モル／リットルの範囲で

あることがさらに好ましい。

記録ヘッドの材質としてはこれら金属イオンによる腐食を防止するためにガラス等の非腐食性の材質のものが特に好ましい。

#### 【 0 0 3 0 】

このようにインクジェット記録方式による平版印刷版の作製方式では、既存のインクジェットプリンターを使用することで極めて簡便に平版印刷版が作成され、また非画像部の未硬化ポリマーを水により水洗除去するような後処理も不要であり、直ちに平版印刷版として使用できることから極めて好ましい。

解像度としてはインクを飛翔させるヘッド部のノズル径で支配されるため、高解像度のインクジェットプリンターを使用しない場合にはプリンターの精度に支配された印刷版としては解像度のやや劣る印刷版しか得られないという欠点が存在する。従ってこうしたインクジェット記録方式による平版印刷版ではインクジェットプリンターの精度を目的に応じて選択し、簡易印刷の範囲であれば通常のインクジェットプリンターを選択し、あるいは高解像度のプリンターを使用することで高品位の平版印刷版を得ることも可能である。

#### 【 0 0 3 1 】

インクジェット記録方法としては、従来公知の記録方式のいずれでもよい。また使用するインクの種類も水性でもよく、油性でもよいが、インクに含まれる組成物中に上記の金属イオンが添加されているものを用いる。水性、油性インクのなかではインク画像の乾燥・定着性、インクのつまり難さ等から油性インクが好ましく且画像滲みを生じ難い静電吐出型インクジェット方式が好ましい。ホットメルトインクを用いたソリッドジェット方式も好ましく用いられる。

#### 【 0 0 3 2 】

静電吐出型インクジェット記録は、国際特許WO93/11866号、同97/27058号、同97/27060号等に記載の記録装置が用いられる。用いる油性インクは好ましくは電気抵抗 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上かつ誘電率3.5以下の非水溶媒を分散媒とし、少なくとも常温（15℃～35℃）で固体かつ疎水性の樹脂粒子が分散されたものである。このような分散媒を用いることによって、油性インクの電気抵抗が適正に制御されて電界によるインクの吐出が適正となり画質

が向上する。また、上記のような樹脂粒子を用いることによって画像受理層との親和性が増し、良好な画質が得られるとともに耐刷性が向上する。

具体的には、特開平 1 0 - 2 5 9 3 3 6 号公報、特願平 9 - 1 5 4 5 0 9 号明細書、特開平 1 0 - 3 1 6 9 2 0 号公報、特開平 1 0 - 2 0 4 3 5 4 号公報、特開平 1 0 - 2 0 4 3 5 6 号公報、特開平 1 0 - 3 1 5 6 1 7 号公報等に記載の油性インクが挙げられる。

#### 【 0 0 3 3 】

また、ソリッドジェット方式としては、Solid Inkjet Platemaker SJ02A（日立工機（株）製）、MP-1200Pro（Dynic（株）製）等の市販されたプリントシステムが挙げられる。

#### 【 0 0 3 4 】

インクジェット記録方法を用いた製版方法を図を用いてより具体的に説明する。

図 1 に示す装置系は油性インクを使用するインクジェット記録装置 1 を有するものである。

#### 【 0 0 3 5 】

図 1 のように、まず、マスター（直描型平版印刷版）2 に形成すべき画像（図形や文章）のパターン情報を、コンピュータ 3 のような情報供給源から、バス 4 のような伝達手段を通し、油性インクを使用するインクジェット記録装置 1 に供給する。記録装置 1 のインクジェット記録用ヘッド 1 0 は、その内部に油性インクを貯え、記録装置 1 内にマスター 2 が通過すると、前記情報に従い、インクの微小な液滴をマスター 2 に吹き付ける。これにより、マスター 2 に前記パターンでインクが付着する。

こうしてマスター 2 に画像を形成し、製版マスター（平版印刷版）を得る。

#### 【 0 0 3 6 】

図 1 の装置系に用いられるインクジェット記録装置の例を図 2 および図 3 に示す。図 2 および図 3 では図 1 と共通する部材は共通の符号を用いて示している。

図 2 はこのようなインクジェット記録装置の要部を示す概略構成図であり、図 3 はヘッドの部分断面図である。

## 【 0 0 3 7 】

インクジェット記録装置に備えられているヘッド 1 0 は、図 3 に示されるように、上部ユニット 1 0 1 と下部ユニット 1 0 2 とで挟まれたスリットを有し、その先端は吐出スリット 1 0 a となっており、スリット内には吐出電極 1 0 b が配置され、スリット内には油性インク 1 1 が満たされた状態になっている。

## 【 0 0 3 8 】

ヘッド 1 0 では、画像のパターン情報のデジタル信号に従って、吐出電極 1 0 b に電圧が印加される。図 2 に示されるように、吐出電極 1 0 b に対向する形で対向電極 1 0 c が設置されており、対向電極 1 0 c 上にはマスター 2 が設けられている。電圧の印加により、吐出電極 1 0 b と、対向電極 1 0 c との間には回路が形成され、ヘッド 1 0 の吐出スリット 1 0 a から油性インク 1 1 が吐出され対向電極 1 0 c 上に設けられたマスター 2 上に画像が形成される。

## 【 0 0 3 9 】

吐出電極 1 0 b の幅は、高画質の画像形成を行うためにその先端はできるだけ狭いことが好ましい。

例えば油性インクを図 3 のヘッド 1 0 に満たし、先端が  $20\mu\text{m}$  幅の吐出電極 1 0 b を用い、吐出電極 1 0 b と対向電極 1 0 c の間隔を  $1.5\text{mm}$  として、この電極間に  $3\text{KV}$  の電圧を  $0.1$  ミリ秒印加することで  $40\mu\text{m}$  のドットの印字をマスター 2 上に形成することができる。

## 【 0 0 4 0 】

更に、他のインクジェット記録装置の構成例を図 4 および図 5 に示す。

図 4 は説明のためヘッドの一部分のみを示した概略図である。インクジェット記録ヘッド 1 3 は図 4 に示すように、プラスチック、セラミック、ガラス等の絶縁性材料から作成されたヘッド本体 1 4 とメニスカス規制板 1 5、1 6 からなる。図中、1 7 は吐出部に静電界を形成するために電圧印加を行う吐出電極である。

## 【 0 0 4 1 】

さらにヘッドから規制板 1 5、1 6 を取り除いた図 5 によりヘッド本体について詳述する。ヘッド本体 1 4 にはヘッド本体のエッジに垂直に、インクを循環さ

せるためのインク溝 1 8 が複数設けてある。このインク溝 1 8 の形状は均一なインクフローを形成できるように毛細管力が働く範囲に設定されていればよいが、特に望ましくは幅は  $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 、深さは  $10 \sim 300 \mu\text{m}$  である。インク溝 1 8 の内部には吐出電極 1 7 が設けられている。この吐出電極 1 7 は、絶縁性材料からなるヘッド本体 1 4 上にアルミニウム、ニッケル、クロム、金、白金などの導電性材料を使って、公知の方法により形成され、インク溝 1 8 内全面に配置してもよいし、一部分のみに形成してもよい。なお吐出電極間は電氣的に独立している。

#### 【 0 0 4 2 】

隣り合う 2 つのインク溝は 1 つのセルを形成し、その中心にある隔壁 1 9 の先端部には吐出部 2 0、2 0' を設けている。吐出部 2 0、2 0' では隔壁は他の隔壁部分 1 9 に比べ薄くなっており、尖鋭化されている。なお吐出部は 2 0' の様に先端をわずかに面取りされていても良い。このようなヘッド本体は絶縁性材料ブロックの機械加工、エッチング、あるいはモールドイング等公知の方法により作成される。吐出部での隔壁の厚さは望ましくは  $5 \sim 100 \mu\text{m}$  であり、尖鋭化された先端の曲率半径は  $5 \sim 50 \mu\text{m}$  の範囲であることが望ましい。図中には 2 つのセルのみを示しているが、セルの間は隔壁 2 1 で仕切られ、その先端部 2 2 は吐出部 2 0、2 0' よりも引っ込むように面取りされている。

#### 【 0 0 4 3 】

このヘッドに対し、図示されないインク供給手段により I 方向からインク溝を通してインクを流し、吐出部にインクを供給する。さらに図示されないインク回収手段により余剰なインクは O 方向に回収され、その結果、吐出部には常時、新鮮なインクが供給される。L の様に吐出部付近のインクに光照射を行った状態で、吐出部に対向する形で設けられ、その表面に直描型平版印刷版を保持した図示されない対向電極に対して、吐出電極に画像データに応じた信号電圧を印加することにより、吐出部からインクが吐出され直描型平版印刷版上に画像が形成される。

#### 【 0 0 4 4 】

以上のようにして、直描型印刷版上に、油性インクを使用したインクジェット

方式で画像形成して製版マスター（平版印刷版）が得られる。

【 0 0 4 5 】

もう一つの具体例としては銀錯塩拡散転写方式を利用した金属イオンの供給方式が挙げられる。この方式では本発明による直描型平版印刷版と、これとは別に銀塩感光材料を塗布したドナーシートを像様露光して、現像の際に未露光部のハロゲン化銀を溶解するような錯形成物質を存在させることで銀塩感光材料の感光部分が化学現像される一方で未感光部のハロゲン化銀部分がこうした溶剤により錯形成して溶解され（直接ポジタイプの感光材料では逆になる）、現像時に両シートを重ね合わせることで銀塩感光材料からの銀イオンが直描型平版印刷版の画像受理層上に転写させることが出来る。銀錯イオンの転写と同時に該画像受理層の金属イオンとキレートを形成しうる親水性官能基を有する高分子化合物は硬化するため、銀錯イオンが転写した部分のみ硬化皮膜が形成されることになる。

【 0 0 4 6 】

その他、前記の電子写真記録方法としては、従来公知の記録方式のいずれをも用いることができる。例えば電子写真学会編「電子写真技術の基礎と応用」（株）コロナ社刊、（1988年）、江田研一、電子写真学会誌27, 113（1988）、川本晃生、同33, 149（1994）、川本晃生、同32, 196（1993）等に記載の方法あるいは市販のPPC複写機等が挙げられる。

デジタル情報に基づいて露光するレーザー光によるスキヤニング露光方式及び液体現像剤を用いる現像方式の組合せが、高精細な画像を形成できることから有効なプロセスである。その一例を以下に示す。

【 0 0 4 7 】

まず、直描型平版印刷版をフラットベット上にレジスターピン方式による位置決めを行った後背面よりエアークッションにより吸引して固定する。次いで、例えば上記「電子写真技術の基礎と応用」212頁以降に記載の帯電デバイスにより感光材料を帯電する。コトロン又はスコトロン方式が一般的である。この時感光材料の帯電電位検出手段からの情報に基づき、常に所定の範囲の表面電位となるようフィードバックをかけ、帯電条件をコントロールすることも好ましい。その後例えば同じく上記引用資料の254頁以降に記載の方式を用いてレーザー

光源による走査露光を行う。

【 0 0 4 8 】

次いで液体现像剤を用いてトナー画像の形成を行う。フラットベット上で帯電、露光した直描型平版印刷版は、そこからはずして同上引用資料の 2 7 5 頁以降に示された湿式現像法を用いることができる。この時の露光モードは、トナー画像現像モードに対応して行われ、例えば反転現像の場合はネガ画像、即ち画像部にレーザー光を照射し、直描型平版印刷版を帯電した時の電荷極性と同じ電荷極性を持つトナーを用い、現像バイアス電圧を印加して露光部にトナーが電着するようにする。原理の詳細は同上引用資料の 1 5 7 頁以降に説明がある。

【 0 0 4 9 】

現像後に余剰の現像液を除くために、同資料 2 8 3 頁に示されるようなゴムローラ、ギャップローラ、リバースローラ等のスクイーズ、コロナスクイーズ、エアスクイーズ等のスクイーズを行う。スクイーズ前に現像剤の担体液体のみでリンスをすることも好ましい。

次に直描型平版印刷版上に上記の様にして形成されたトナー画像を被転写材である直描型平版印刷版上に転写・定着する、または中間転写体を經由して直描型平版印刷版に転写・定着するものである。

【 0 0 5 0 】

(支持体)

本発明に使用される支持体としては、特に制限はないが、寸度的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート若しくは蒸着された、紙若しくはプラスチックフィルム等が挙げられる。

本発明の支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好まし

く、その中でも、前記支持体表面を兼ねることができるポリエステルフィルムが特に好ましい。

なお、本発明の直描型平版印刷版に使用される支持体が、前記支持体表面と兼ねている場合は、前記支持体表面について詳述したものをを用いることができ、前記のように本発明の直描型平版印刷版の親水性層の高分子化合物が直接化学結合している支持体表面が粗面化されていることが好ましい。

【 0 0 5 1 】

【実施例】

以下に本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、勿論本発明の範囲はこれらによって限定されるものではない。

〔実施例 1〕 油性インクを使用したインクジェット方式で画像形成  
(直描型平版印刷版の作成)

支持体として膜厚 $188\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (A4 100、東洋紡(株)社製) を用い、グロー処理として平版マグネトロンスパッタリング装置 (芝浦エレテック製CFS-10-EP70) 使用を使用し、下記の条件で酸素グロー処理を行った。

【 0 0 5 2 】

(酸素グロー処理条件)

初期真空	:	$1.2 \times 10^{-3} \text{Pa}$
アルゴン圧力	:	$0.9 \text{Pa}$
RFグロー	:	$1.5 \text{KW}$
処理時間	:	$60 \text{sec}$

【 0 0 5 3 】

次に、グロー処理したフィルムを窒素バブルしたアクリル酸水溶液 (20wt%) に $60^{\circ}\text{C}$ にて3時間浸漬した。浸漬した膜を流水にて10分間洗浄しすることによるアクリル酸が表面にグラフトポリマー化された親水性の直描型平版印刷版を得た。画像受理層の重量 (グラフト量) を重量法で測定したところ、 $0.3\text{g}/\text{m}^2$ であった。

【 0 0 5 4 】



# ＜油性インク（I K - 1）の作製＞

## （樹脂粒子の製造例）

ポリ（ドデシルメタクリレート）14 g、酢酸ビニル100 g、オクタデシルメタクリレート4.0 gおよびアイソパーHを286 gの混合溶液を、窒素気流下攪拌しながら温度70℃に加温した。重合開始剤として2, 2'-アゾビス（イソバレロニトリル）（略称A. I. V. N.）を1.5 g加え、4時間反応した。更に、2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）（略称A. I. B. N.）を0.8 gを加えた後、温度80℃に加温して2時間反応し、続けてA. I. B. N. を0.6 g加えて2時間反応した。その後、温度を100℃に上げそのまま1時間攪拌し未反応のモノマーを留去した。冷却後200メッシュのナイロン布を通し、得られた白色分散物は重合率93%で平均粒径0.35  $\mu$ mのラテックスであった。粒径はCAPA-500（堀場製作所（株）製）で測定した。

【0055】

## （インクの作製）

ドデシルメタクリレート／アクリル酸共重合体（共重合比：98／2重量比）10 g、アルカリブルー10 gおよびシェルゾール71、30 gをガラスビーズとともにペイントシェーカー（東洋精機（株）製）に入れ、4時間分散し、アルカリブルーの微小な青色分散物を得た。

上記の樹脂粒子50 g（固形分量として）、上記の青色分散物5 g（固形分量）およびオクタデセン-半マレイン酸オクタデシルアミド共重合体0.08 gをアイソパーGの1リットルに希釈することにより青色油性インク（I K - 1）を作製した。

【0056】

前記で得られた原版を用いて、パソコン出力を描画できるグラフィック社製サーボ・プロッターDA8400を改造し、ペン・プロッター部に図2に示したインク吐出ヘッドを装着し、1.5 mmの間隔をおいた対向電極上に設置された直描型平版印刷版に上記油性インク（I K - 1）を用いて印字を行ない製版した。製版に際しては、直描型平版印刷版の画像受理層直下に設けられたアンダー層と対向電極を、銀ペーストを用いて電氣的に接続した。

製版された版を、版面温度 7 0℃となる様に調整し 1 0 秒間リコーフュザー（リコー（株）製）でインク画像を定着した。

得られた製版物（平版印刷版）の描画画像を光学顕微鏡により、2 0 0 倍の倍率で観察して評価した。細線・細文字等の滲みや欠落のない鮮明な画像であった。

#### 【0 0 5 7】

次に、上記の様にして作成した平版印刷版を、印刷機として、オリバー 9 4 型（（株）桜井製作所製）を用い、湿し水として、E U - 3（富士写真フイルム（株）製）を蒸留水で 1 0 0 倍に希釈した溶液を、湿し水受け皿部に入れ、オフセット印刷用墨インキを用い、印刷紙に平版印刷版を通して印刷を行なった。

印刷 1 0 枚目の印刷物の印刷画像を 2 0 倍のルーペを用いて目視評価した所、非画像部の印刷インク付着による地汚れは見られず、又ベタ画像部の均一性は良好であった。更に 2 0 0 倍の光学顕微鏡観察で、細線・細文字の細り・欠落等は認められず、良好な画質であった。

これと同等の印刷画質の印刷物が 4 0 0 0 枚得られた。

#### 【0 0 5 8】

〔実施例 2 - 5〕油性インクを使用したインクジェット方式で画像形成

親水性モノマーとして下記の表 1 に示すモノマーを使用した以外、実施例 1 と同様の操作を行い、親水性モノマーをグラフトした画像受理層を有する直描型平版印刷版を作製し、実施例 1 と同様に画像を形成および印刷性を評価した。評価結果を表 1 に示す。

#### 【0 0 5 9】

【表 1】

実施例	親水性モノマー	親水性層の重量(グラフト量)	印刷性能 (4000 枚での汚れ)
2	アクリルアミド	1.0g/m <sup>2</sup>	汚れ無し
3	2-アクリルアミド-2-メチル プロパンスルホン酸	0.8g/m <sup>2</sup>	汚れ無し
4	4-スチレンスルホン酸 Na	0.5g/m <sup>2</sup>	汚れ無し
5	2-ヒドロキシエチルアクリレート	0.6g/m <sup>2</sup>	汚れ無し

## 【 0 0 6 0 】

本発明にかかわる実施例 1 ～ 5 の直描型平版印刷版はいずれも、非画像部に地汚れのない良好な印刷物が 4 0 0 0 枚以上得られ、満足すべき結果を得た。

## 【 0 0 6 1 】

〔実施例 6〕 ポジ型直描型平版印刷版  
(画像形成層の作成)

支持体として、実施例 1 と同様の操作により得られた、グロー処理したフィルムを窒素バブルしたアクリル酸水溶液 (20Wt%) に 60℃ にて 4 時間浸漬した。浸漬した膜を流水にて 10 分間洗浄しすることによるアクリル酸が表面にグラフトポリマー化された親水性の直描型平版印刷版を得た。

画像受理層の重量 (グラフト量) を重量法で測定したところ、 $1.3 \text{ g/m}^2$ であった。

## 【 0 0 6 2 】

上記の直描型平版印刷版をインクジェットプリンターとしてシャープ社製インクジェットプリンター I O - 7 3 5 を使用し、インクとしては下記処方 of インクを使用してテストパターンの印字を行ない、印字されたプレートは後処理なしで直ちに平版印刷版として供した。

## 【 0 0 6 3 】

(インク処方)

水	1 0 0 m l
硫酸第 I I 鉄	3 g
Acid Blue 9 (CI-42090)	1 g
エチレングリコール	1 0 g

## 【 0 0 6 4 】

次に、上記により得られた平版印刷版を下記のオフセット印刷機による印刷および印刷特性の評価を行なった。その結果、1 0, 0 0 0 枚の印刷でも地汚れの発生もなく、全く問題なく印刷できることが分かった。

## 【 0 0 6 5 】

(印刷方法)

得られた印刷版を、オフセット印刷機リョービ 3 2 0 0 C D に装着し、印刷を行なった。印刷時の温度は 2 2 ℃ で湿度は 6 0 % であった。

湿潤液としては市販の湿し水を使用し、印刷インキとしては、大日本インキ製 F グロス墨 B を使用した。

#### 【 0 0 6 6 】

(印刷特性の評価)

印刷特性の評価は印刷物の印刷汚れの程度から目視判断し、さらに耐刷力の評価としては同様の印刷条件で 1 0 , 0 0 0 数の印刷を行い評価した。

#### 【 0 0 6 7 】

〔実施例 7 - 1 0 〕 油性インクを使用したインクジェット方式で画像形成

親水性モノマーとして下記の表 2 に示すモノマーを使用した以外、実施例 6 と同様の操作を行い、金属イオンとキレート形成しうる親水性モノマーをグラフトした画像受理層を有する直描型平版印刷版を作製し、実施例 1 と同様に画像を形成および印刷性を評価した。評価結果を 2 に示す。

#### 【 0 0 6 8 】

【表 2】

実施例	親水性モノマー	親水性層の重量(グラフト量)	印刷性能 (10000 枚での汚れ)
7	アクリルアミド	1.0g/m <sup>2</sup>	汚れ無し
8	2-アクリルアミド-2-メチル プロパンスルホン酸	0.8g/m <sup>2</sup>	汚れ無し
9	4-スチレンスルホン酸 Na	0.5g/m <sup>2</sup>	汚れ無し
10	2-ヒドロキシエチルアクリレート	0.6g/m <sup>2</sup>	汚れ無し

#### 【 0 0 6 9 】

本発明にかかわる実施例 6 ~ 1 0 の平版印刷版はいずれも、非画像部に地汚れない良好な印刷物が 1 0 , 0 0 0 枚以上得られ、満足すべき結果を得た。

#### 【 0 0 7 0 】

〔実施例 1 1 〕 油性インクを使用したインクジェット方式で画像形成

〔支持体 1 + 親水性層の作成〕

下記の表面凹凸支持体 1 を使用し、その上に下記の光グラフト方法を用いてア

クリル酸が表面にグラフトポリマー化された親水性層を得た。得られた親水性層の接触角（空中水滴、協和界面科学（株）製、C A - Z）を測定したところ、 $10^{\circ}$ であった。

## 【 0 0 7 1 】

## （光グラフト方法）

アクリル酸 5 0 g、過ヨウ素酸ナトリウム 0. 0 3 g、水 2 0 0 g からなる光グラフト重合溶液をパイレックス製のガラス容器に入れ、その中に下記 P E T フィルムを浸漬した。次に容器を Ar ガスで置換し、その後 400W の高圧水銀灯（理工科学産業（株）製 UVL-400P）を使用し、ガラス容器を水銀灯から 10cm の距離を離して 3 0 分間光照射した。反応した膜を  $40^{\circ}\text{C}$  の温水にて 8 時間洗浄した。

## 【 0 0 7 2 】

## 〔表面凹凸支持体 1〕

## （支持体例 1）

表面粗さ Ra（中心線平均粗さ） $0.7\mu\text{m}$ 、Ry（最大高さ粗さ） $7\mu\text{m}$  である膜厚  $188\mu\text{m}$  のサンドブラストした PET フィルム（パナック工業（株）社製）

## 【 0 0 7 3 】

得られた直描型平版印刷版の画像受理層の重量（グラフト量）を重量法で測定したところ、 $0.3\text{g}/\text{m}^2$  であった。

## 【 0 0 7 4 】

## &lt;油性インク（I K - 1）の作製&gt;

## （樹脂粒子の製造例）

ポリ（ドデシルメタクリレート）1 4 g、酢酸ビニル 1 0 0 g、オクタデシルメタクリレート 4. 0 g およびアイソパー H を 2 8 6 g の混合溶液を、窒素気流下攪拌しながら温度  $70^{\circ}\text{C}$  に加温した。重合開始剤として 2, 2' - アゾビス（イソバレロニトリル）（略称 A. I. V. N.）を 1. 5 g 加え、4 時間反応した。更に、2, 2' - アゾビス（イソブチロニトリル）（略称 A. I. B. N.）を 0. 8 g を加えた後、温度  $80^{\circ}\text{C}$  に加温して 2 時間反応し、続けて A. I. B. N. を 0. 6 g 加えて 2 時間反応した。その後、温度を  $100^{\circ}\text{C}$  に上げそのまま 1 時間攪拌し未反応のモノマーを留去した。冷却後 2 0 0 メッシュのナイロ

ン布を通し、得られた白色分散物は重合率 93% で平均粒径  $0.35\ \mu\text{m}$  のラテックスであった。粒径は CAPA-500（堀場製作所（株）製）で測定した。

【0075】

（インクの作製）

ドデシルメタクリレート／アクリル酸共重合体（共重合比：98／2 重量比）10 g、アルカリブルー 10 g およびシェルゾール 71、30 g をガラスビーズとともにペイントシェーカー（東洋精機（株）製）に入れ、4 時間分散し、アルカリブルーの微小な青色分散物を得た。

上記の樹脂粒子 50 g（固形分量として）、上記の青色分散物 5 g（固形分量）およびオクタデセン-半マレイン酸オクタデシルアミド共重合体 0.08 g をアイソパー G の 1 リットルに希釈することにより青色油性インク（IK-1）を作成した。

【0076】

前記で得られた直描型平版印刷版を用いて、パソコン出力を描画できるグラフィック社製サーボ・プロッター DA8400 を改造し、ペン・プロッター部に図 2 に示したインク吐出ヘッドを装着し、1.5 mm の間隔をおいた対向電極上に設置された直描型平版印刷版に上記油性インク（IK-1）を用いて印字を行ない製版した。製版に際しては、直描型平版印刷版の画像受理層直下に設けられたアンダー層と対向電極を、銀ペーストを用いて電氣的に接続した。

製版された版を、版面温度  $70^{\circ}\text{C}$  となる様に調整し 10 秒間リコーフュザー（リコー（株）製）でインク画像を定着した。

得られた製版物（平版印刷版）の描画画像を光学顕微鏡により、200 倍の倍率で観察して評価した。細線・細文字等の滲みや欠落のない鮮明な画像であった。

【0077】

次に、上記の様にして作成した平版印刷版を、印刷機として、オリバー 94 型（（株）桜井製作所製）を用い、湿し水として、EU-3（富士写真フイルム（株）製）を蒸留水で 100 倍に希釈した溶液を、湿し水受け皿部に入れ、オフセット印刷用墨インキを用い、印刷紙に平版印刷版を通して印刷を行なった。

印刷 1 0 枚目の印刷物の印刷画像を 2 0 倍のルーペを用いて目視評価した所、非画像部の印刷インク付着による地汚れは見られず、又ベタ画像部の均一性は良好であった。更に 2 0 0 倍の光学顕微鏡観察で、細線・細文字の細り・欠落等は認められず、良好な画質であった。

これと同等の印刷画質の印刷物が 1 5, 0 0 0 枚得られた。

#### 【 0 0 7 8 】

〔実施例 1 2 ～ 1 5〕 ポジ型直描型平版印刷版

(画像形成層の作成)

支持体として前記表面凹凸支持体 1 を用い、親水性モノマーとして下記の表 3 に示すモノマーを使用した以外、実施例 1 1 と同様の操作を行い、金属イオンとキレート形成しうる親水性モノマーをグラフトした画像受理層を有する直描型平版印刷版を作製した。画像受理層の重量(グラフト量)を重量法で測定したところ、 $1.3 \text{ g/m}^2$ であった。

#### 【 0 0 7 9 】

上記の直描型平版印刷版をインクジェットプリンターとしてシャープ社製インクジェットプリンター I O - 7 3 5 を使用し、インクとしては下記処方のインクを使用してテストパターンの印字を行ない、印字されたプレートは後処理なしで直ちに平版印刷版として供した。

#### 【 0 0 8 0 】

(インク処方)

水	1 0 0 m l
硫酸第 I I 鉄	3 g
Acid Blue 9(CI-42090)	1 g
エチレングリコール	1 0 g

#### 【 0 0 8 1 】

次に、上記により得られた平版印刷版を下記のオフセット印刷機による印刷および印刷特性の評価を行なった。

(印刷方法)

得られた印刷版を、オフセット印刷機リョービ 3 2 0 0 C D に装着し、印刷を

行なった。印刷時の温度は 22℃で湿度は 60%であった。

湿潤液としては市販の湿し水を使用し、印刷インキとしては、大日本インキ製 F グロス墨 B を使用した。

#### 【0082】

(印刷特性の評価)

印刷特性の評価は印刷物の印刷汚れの程度から目視判断し、さらに耐刷力の評価としては同様の印刷条件で 15,000 数の印刷を行い評価した。その結果、15,000 枚の印刷でも地汚れの発生もなく、全く問題なく印刷できることが分かった。評価結果を表 3 に示す。

#### 【0083】

【表 3】

表 3

実施例	印刷 原版	親水性モノマー	支持 体	印刷 結果
12	12	アクリルアミド	1	汚れ なし
13	13	2-アクリルアミド-2-メチル プロパンスルホン酸	1	汚れ なし
14	14	4-スチレンスルホン酸 Na	1	汚れ なし
15	15	2-ヒドロキシエチルアクリレート	1	汚れ なし

#### 【0084】

本発明にかかわる実施例 11～15 の平版印刷版はいずれも、非画像部に地汚れのない良好な印刷物が 15,000 枚以上得られ、満足すべき結果を得た。

#### 【0085】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の直描型平版印刷版は、支持体上に、支持体表面と直接化学的に結合し、かつ親水性官能基、好ましくは金属イオンとキレート形成しうる親水性官能基を有する高分子化合物からなる画像受理層を設ける構成に



することにより、画像受理層の親水性が高くかつ支持体との結合力が優れた直描型平版印刷版が得られる。

電子写真式プリンター、感熱転写プリンター、インクジェットプリンター等の種々の方法で直接に画像形成を行い、画像部がインク受容領域を形成し、非画像部の画像受理層表面がインクを受容しない平版印刷画面が形成され、直ちに平版印刷版として印刷機に装着して印刷することが可能である。

金属イオンとキレート形成しうる親水性官能基を有する高分子化合物からなる画像受理層の場合、その画像受理層の表面に、インクジェットプリンター等を用いて、金属イオンを含有する溶液を画像様に供給することにより、前記親水性グラフトポリマーが多価の金属イオンとキレートを形成し、このキレート形成部表面が硬化し、疎水性ポリマーの画像パターンが形成され平版印刷版が作製される。

また、上記直描型平版印刷版は、疎水性に変化した部分は金属と強固な配位結合を形成しているため、画像部が強固であり耐刷性に優れ、非画像部は親水性のレベルが高く汚れのない印刷物が得られ、画像形成後直ちに印刷版として印刷機に装着して印刷することが可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明の直描型平版印刷版の画像形成に用いることのできる装置系の一例を示す概略構成図である。

##### 【図 2】

本発明の直描型平版印刷版の画像形成に用いることのできるインクジェット記録装置の要部を示す概略構成図である。

##### 【図 3】

本発明の直描型平版印刷版の画像形成に用いることのできるインクジェット記録装置のヘッドの部分断面図である。

##### 【図 4】

本発明の直描型平版印刷版の画像形成に用いることのできる他のインクジェット記録装置のヘッド要部の概要図である。

【図 5】

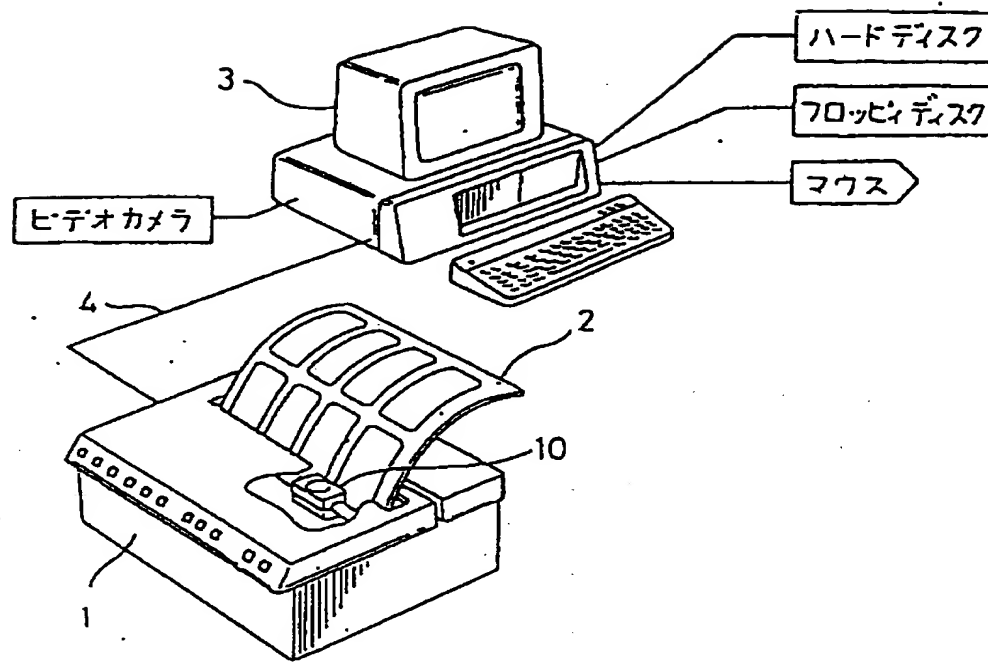
図 4 で示したインクジェット記録装置実施例のヘッドの説明用概要図である。

【符号の説明】

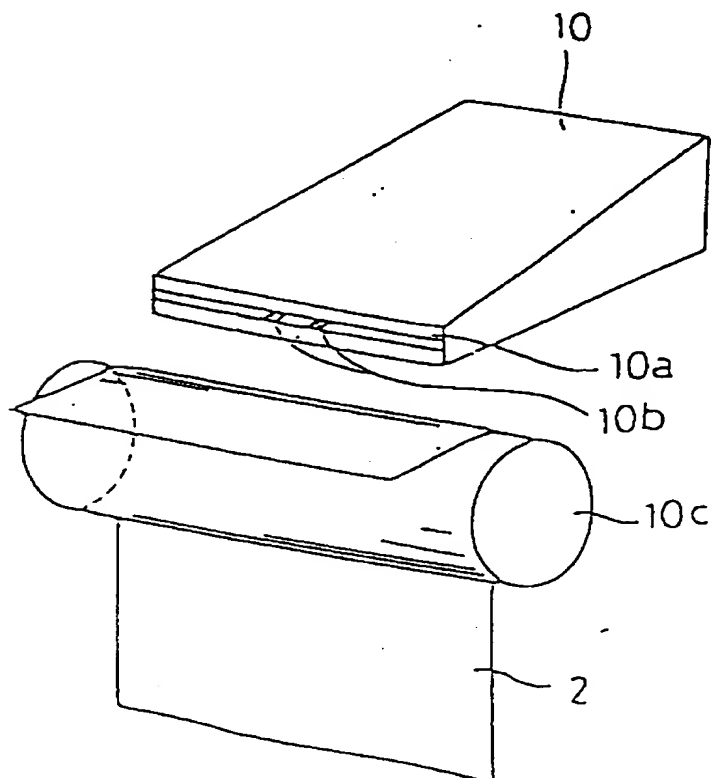
- 1 インクジェット記録装置
- 2 マスター（直描型平版印刷版）
- 3 コンピューター
- 4 バス
- 10 ヘッド
  - 10a 吐出スリット
  - 10b 吐出電極
  - 10c 対向電極
- 11 油性インク
- 101 上部ユニット
- 102 下部ユニット
  - 13 インクジェット記録用ヘッド
  - 14 ヘッド本体
  - 15、16 メニスカス規制板
  - 17 吐出電極
  - 18 インク溝
  - 19 隔壁
  - 20、20' 吐出部
  - 21 隔壁
  - 22 先端部

【書類名】 図面

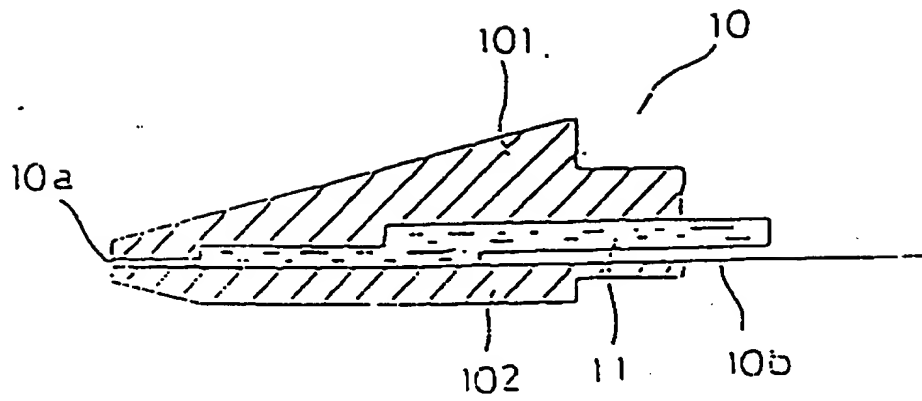
【図 1】



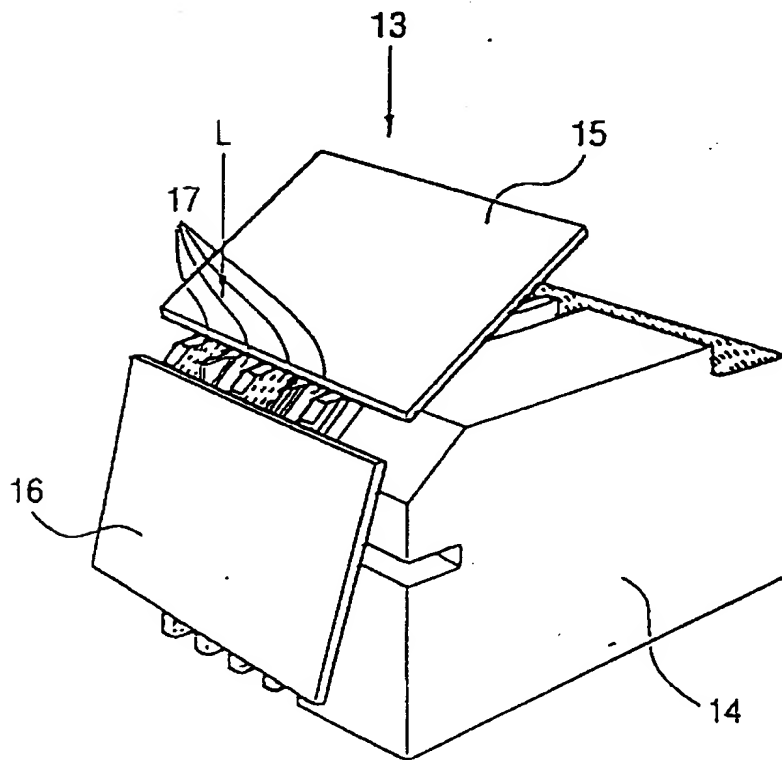
【図 2】



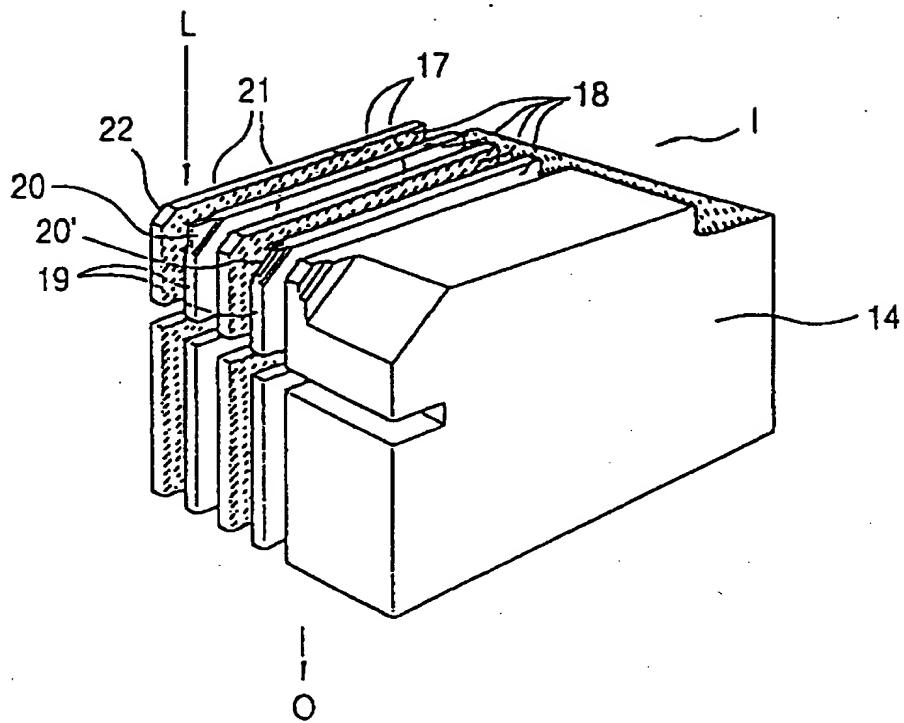
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 オフセット印刷版として汚れ性が著しく改善され、全面一様な地汚れはもちろん、点状の地汚れも発生させず、また、画像の欠落・歪み等のない鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷可能とする平版印刷版を与える直描型平版印刷版を提供する。

【解決手段】 支持体上に、支持体表面と直接化学的に結合し、かつ親水性官能基を有する高分子化合物からなる親水性である画像受理層を有することを特徴とし、また画像受理層中の高分子化合物として金属イオンとキレート形成しうる親水性官能基を有する高分子化合物を用いることもできる。詳細には、該高分子化合物が高分子鎖の末端で直接化学的に支持体表面に結合されているか、または支持体表面に化学的に結合されている幹高分子化合物と該幹高分子化合物に高分子鎖の末端で結合されているものである。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社